

## Bibliographic Fields

## Document Identity

(19)【発行国】

日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報(A)

(11)【公開番号】

特開平6-257014

(43)【公開日】

平成6年(1994)9月13日

## Public Availability

(43)【公開日】

平成6年(1994)9月13日

## Technical

(54)【発明の名称】

脂肪族ポリエステル繊維

(51)【国際特許分類第5版】

D01F 6/92 301 C 7199-3B

L 7199-3B

C08K 3/00 KJQ 7242-4J

C08L 67/02 LPA 8933-4J

D01F 6/62 306 V 7199-3B

6/84 301 G 7199-3B

D06M 13/00

/(C08L 67/02

23:26)

【FI】

D06M 13/00

【請求項の数】

1

【出願形態】

OL

【全頁数】

5

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication Hei 6 - 257014

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1994 (1994) September 13 days

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1994 (1994) September 13 days

(54) [Title of Invention]

ALIPHATIC POLYESTER FIBER

(51) [International Patent Classification, 5th Edition]

D01F 6/92 301 C 7199-3B

L 7199-3B

C08K 3/00 KJQ 724 2- 4J

C08L 67/02 LPA 893 3- 4J

D01F 6/62 306 V 7199-3B

6/84301 G 7199-3B

D06M 13/00

C08L 67/02 /

23: 26)

[FI]

D06M 13/00

[Number of Claims]

1

[Form of Application]

OL

[Number of Pages in Document]

5

## Filing

## 【審査請求】

## [Request for Examination]

未請求

Unrequested

## (21)【出願番号】

## (21) [Application Number]

特願平5-42667

Japan Patent Application Hei 5 - 42667

## (22)【出願日】

## (22) [Application Date]

平成5年(1993)3月3日

1993 (1993) March 3 days

## Parties

## Applicants

## (71)【出願人】

## (71) [Applicant]

## 【識別番号】

## [Identification Number]

000001085

000001085

## 【氏名又は名称】

## [Name]

株式会社クラレ

KURARAY CO. LTD. (DB 69-053-6750 )

## 【住所又は居所】

## [Address]

岡山県倉敷市酒津1621番地

Okayama Prefecture Kurashiki city Sakadzu 162 1

## Inventors

## (72)【発明者】

## (72) [Inventor]

## 【氏名】

## [Name]

河本 正夫

Kawamoto Masao

## 【住所又は居所】

## [Address]

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

Inside of Okayama Prefecture Kurashiki city Sakadzu 162 1  
Kuraray Co. Ltd. (DB 69-053-6750 )

## (72)【発明者】

## (72) [Inventor]

## 【氏名】

## [Name]

田中 和彦

Tanaka, Kazuhiko

## 【住所又は居所】

## [Address]

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

Inside of Okayama Prefecture Kurashiki city Sakadzu 162 1  
Kuraray Co. Ltd. (DB 69-053-6750 )

## Abstract

## (57)【要約】

## (57) [Abstract]

## 【目的】

## [Objective]

繊維化工程上のトラブルがなく、膠着防止性に優れた生分解性の脂肪族系ポリエステル繊維を提供することにある。

There is not a trouble on fibrillation step, it is to offer biodegradable aliphatic type polyester fiber which is superior in antigluing property.

## 【構成】

## [Constitution]

(a)平均粒径が 4 ミクロン以下であって、かつ粒径が 10 ミクロン以上の粗粒子数が組成物中 20 ケ/mm<sup>3</sup>以下の割合で存在する微粒子、または(b)α-オレフィンと不飽和カルボン酸との共重合体であって、1~2 価の金属のイオンを含むイオン性共重合体が配合されてなる脂肪族ポリエステル繊維。

## Claims

### 【特許請求の範囲】

#### 【請求項 1】

炭素数 2~6 の脂肪族炭素と炭素数 2~6 の脂肪族炭素とがエステル結合を介して結合している繰返し単位を主として有するポリエステルと、(a)平均粒径が 4 ミクロン以下であって、かつ粒径が 10 ミクロン以上の粗粒子数が組成物中 20 ケ/mm<sup>3</sup>以下の割合で存在する微粒子、または(b)α-オレフィンと不飽和カルボン酸との共重合体であって、1~2 価の金属のイオンを含むイオン性共重合体とからなる脂肪族ポリエステル繊維。

## Specification

### 【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

#### 【産業上の利用分野】

本発明は生分解性を有する脂肪族ポリエステル系繊維に関するものであり、より詳細には、優れた生分解性を有する脂肪族ポリエステル繊維にあって、繊維および該繊維集合体を製造する際、工程トラブルがなく順調に製造を行うことのできる繊維に関する。

#### 【0002】

#### 【従来の技術】

プラスチック類は、本来、天然素材が持つ様々な欠点を改良し克服するために主としてその使用時、製造時の特性が改良されて、現在では、それらは人々の生活を豊かなものとし、日常生活になくてはならないものになってきている。

しかしながら、これらプラスチック製品は天然物のように自然に帰らないものであり、これまでにその使用後の処理、とくにそれが環境に与える悪影響についてはなおざりにされてきたと言わざるを得ない。

たとえば、テグス、ロープ、網、魚網等の合成製品は、それが使用後そのまま海や山野に放置されると鳥や海洋生物に絡み付き、それらを殺傷

(a) average particle diameter being 4 micron or less, at same time particle diameter fine particle, or (b) al where quantity of coarse particle of 10 micron or more exists at ratio of 20 /mm<sup>3</sup> or less in composition with copolymer of -olefin and unsaturated carboxylic acid, the ionic copolymer which includes ion of metal of 1 - divalent being combined, aliphatic polyester fiber which becomes.

### [Claim(s)]

#### [Claim 1]

aliphatic carbon of carbon number 2~6 and aliphatic carbon of carbon number 2~6 through ester bond, polyester and (a) average particle diameter which possess repeat unit which has been connected mainly being 4 micron or less, at same time particle diameter fine particle, or (b) al where quantity of coarse particle of 10 micron or more exists at ratio of 20 /mm<sup>3</sup> or less in composition with copolymer of -olefin and the unsaturated carboxylic acid, 1 - aliphatic polyester fiber which consists of ionic copolymer which includes the ion of metal of divalent.

### [Description of the Invention]

#### [0001]

#### [Field of Industrial Application]

As for this invention being something regarding aliphatic polyester fiber which possesses biodegradability, in detail, there being a aliphatic polyester fiber which possesses biodegradability which is superior, when producing fiber and said fiber assembly, there is not a step trouble and it regards fiber which can produce favorably.

#### [0002]

#### [Prior Art]

plastic originally, improves various deficiency which natural material has and that use time, characteristic when producing being improved in order to overcome mainly, presently, as for those designates life of the people as rich ones, not being daily life, has become something where does not become.

But, as for these plastic product like natural product being something which does not return to natural, you must say that it made neglected, so far treatment after using, concerning adverse effect which especially that gives to environment.

for example gut, rope, net, fishing net or other synthetic product, when that after using that way is left in sea and Yamano, in bird and ocean organism intertwining, those

することになるのである。

これらの問題を解決するために、焼却や埋め立て、さらに回収再生も行われているが、これらの処理には多大な費用を要するため、またその使い捨て製品の膨大な増加により、処理が追いつかず、また埋め立て地がなく、地球環境に重大な影響を及ぼすところまで来ている。

このような状況下にあつて、近年、自然環境のなかでバクテリアや微生物によって分解されて自然に帰る高分子材料、すなわち生分解性プラスチックが急速に注目されるようになってきた。

#### 【0003】

本発明は、この生分解性プラスチックをより有効に利用する発明に関するものであり、繊維並びに繊維製品の使用中は十分な特性を有し、使用廃棄後は自然界で一定期間が過ぎると自然に崩壊し、分解して環境汚染を起こさないように指向する、該繊維並びに繊維製品を得んとするものである。

#### 【0004】

生分解性プラスチックとして、近年、脂肪族ポリエステル系樹脂が注目されており、本発明者等はその繊維化の検討を進めてきた。

しかしながら、脂肪族ポリエステルはそのガラス転移点が室温より低いため、繊維化する時に膠着が発現するため紡糸速度を高くすることができず、生産性が低いという問題があった。

#### 【0005】

通常、芳香族ポリエステルからなる繊維の製造法において、とくに多成分系の共重合ポリエステルになる程、ポリマーの結晶化速度が遅くなり、紡糸時の繊維間膠着の発生、延伸時の解舒不良による断糸とが頻発する問題点があることが知られている。

#### 【0006】

すなわち、熔融ポリマーを紡糸口金より押し出して繊維状とし、繊維束をケンスに収めるか、ボビンに巻き取る際に単繊維間あるいは繊維束間での膠着が激しく、紡糸原系を得ることが困難となる。

さらに続いて、延伸、捲縮および切断等を行うとさらに膠着、融着が生じて良好な繊維を得るこ

means to kill and wound.

In order to solve these problem, incineration and reclamation, furthermore also recovery regeneration is done, but in order to require great cost in these treatments, treatment does not overtake in addition expansion of disposable product with increase, in addition is not a reclaimed land, has come to the point of exerting serious influence on earth's environment.

It being under this kind of condition, recently, in natural environment being disassembled with bacteria, and microorganism it reached point where polymeric material, namely biodegradable plastic which returns to natural is observed quickly.

#### [0003]

As for this invention, being something regarding invention which utilizes this biodegradable plastic more effectively, while using fiber and the fiber product it possesses satisfactory characteristic, when after use abolition constant period passes with natural world, it collapses in natural, disassembles and in order not to cause environmental contamination, it points, it is to obtain said fiber and fiber product with it is something which is done.

#### [0004]

As biodegradable plastic, recently, aliphatic polyester resin was observed, this inventor etc advanced examination of fibrillation.

But, aliphatic polyester because glass transition temperature is lower than room temperature, when the fibrillation doing, because blocking reveals, makes spinning rate high, it is not possible densely, there was a problem that productivity is low.

#### [0005]

Usually, crystallization rate of extent and polymer which become copolyester of especially multicomponent system in production method of fiber which consists of the aromatic polyester, becomes slow, there is a problem where with unwinding defect when occurring and drawing of blocking between fiber at time of yarn-spinning broken thread occurs frequently is known densely.

#### [0006]

extrusion doing namely, molten polymer from spinneret, it makes fiber, stores fiber bundle to spool or blocking between single fiber or between the fiber bundle becomes extreme, spun raw fiber is obtained, densely with difficult occasion where it retracts in bobbin.

Furthermore when continuously, drawing, crimp and cutting etc are done, furthermore blocking, melt adhesion occurring,

とができない。

とくに、生産量を大とするため、合計デニール数の大きい繊維束を取り扱う場合には、繊維製造工程での上記の問題点が顕著となる。

また、たとえ不完全ながら繊維化が行えたとしても、たとえば紡績系や不織布化する場合、カード通過性が不良であったり、後工程での粘着等のトラブルが続発し、紡績系や不織布とすることができない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、繊維化工程性が良好であり、優れた生分解性を有する脂肪族ポリエステル繊維を得ることにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明は、炭素数 2~6 の脂肪族炭素と炭素数 2~6 の脂肪族炭素とがエステル結合を介して結合している繰り返し単位を主として有するポリエステルと、(a)平均粒径が 4 ミクロン以下であって、かつ粒径が 10 ミクロン以上の粗粒子数が組成物中 20 ケ/mm<sup>3</sup> 以下の割合で存在する微粒子、または(b)  $\alpha$ -オレフィンと不飽和カルボン酸との共重合体であって、1~2 価の金属のイオンを含むイオン性共重合体とからなる生分解性を有する脂肪族ポリエステル繊維である。

【0009】

本発明において、重要な要件は脂肪族ポリエステルに、(a)平均粒径が 4 ミクロン( $\mu$ )以下であって、かつ粒径が 10  $\mu$  以上の粗粒子数が組成物中 20 ケ/mm<sup>3</sup> 以下の割合で存在する微粒子、または(b)  $\alpha$ -オレフィンと不飽和カルボン酸との共重合体であって、1~2 価の金属のイオンを含むイオン性共重合体を配合することにある。

【0010】

上記(a)成分である微粒子は、平均粒径が 4  $\mu$  以下、好ましくは 3  $\mu$  以下、とくに好ましくは 2  $\mu$  以下であり、かつ、脂肪族ポリエステル中において、粒径が 10  $\mu$  以上の粗粒子が 20 ケ/mm<sup>3</sup> 以下、好ましくは 16 ケ/mm<sup>3</sup> 以下、とくに好ましくは 12 ケ/mm<sup>3</sup> 以下で存するものが用いられる。

satisfactory fiber cannot be acquired.

Especially, in order to make amount of production large, when fiber bundle where the total denier number is large is handled, above-mentioned problem with fiber production process becomes remarkable.

In addition, assuming, that incomplete and others could do fibrillation even if, when for example spun yarn and making nonwoven it does, card passing property being the defect, sticking or other trouble with postprocessing follows, makes spun yarn and non-woven fabrics it is not possible densely.

【0007】

[Problems to be Solved by the Invention]

As for objective of this invention, fibrillation process being satisfactory, there are times when aliphatic polyester fiber which possesses biodegradability which is superior is obtained.

【0008】

[Means to Solve the Problems]

As for this invention, aliphatic carbon of carbon number 2~6 and aliphatic carbon of carbon number 2~6 through ester bond, polyester and (a) average particle diameter which possess repeat unit which has been connected mainly being 4 micron or less, at same time the particle diameter fine particle, or (b); al where quantity of coarse particle of 10 micron or more exists at ratio of 20 /m m<sup>3</sup> or less in composition with copolymer of-olefin and unsaturated carboxylic acid, 1 - It is a aliphatic polyester fiber which possesses biodegradability which consists of ionic copolymer which includes ion of metal of divalent.

【0009】

Regarding to this invention, important requisite in aliphatic polyester, (a) average particle diameter 4 micron ( $\mu$ ) or less, at same time particle diameter fine particle, or (b); al where quantity of coarse particle of 10  $\mu$  or greater exists at ratio of 20/m m<sup>3</sup> or less in composition with copolymer of-olefin and unsaturated carboxylic acid, is to combine ionic copolymer which includes ion of metal of 1 - the divalent.

【0010】

As for fine particle which is an above-mentioned component (a), average particle diameter being 4  $\mu$  or less, preferably 3  $\mu$  or less, especially preferably 2  $\mu$  or less, at same time, the particle diameter coarse particle of 10  $\mu$  or greater being 20 /m m<sup>3</sup> or less, preferably 16 /m m<sup>3</sup> or less, especially preferably 12 /m m<sup>3</sup> or less in aliphatic polyester, it can use those which existence are done.

平均粒径が  $4\mu$  を越える微粒子または粗粒子数が  $20\text{ヶ/mm}^3$  を越えて脂肪族ポリエステル中に存する微粒子を用いると、紡糸あるいは延伸時に、繊維の切断等が起こりやすく、膠着トラブルを解消できたとしても、順調に繊維を製造することができない。

射出成形物または接着剤用ポリエステルフィルム等では、平均粒径が  $4\mu$  を越える微粒子または粗粒子数が  $20\text{ヶ/mm}^3$  を越えてポリエステル中に存する微粒子であっても工程性はとくに問題とならない場合が多いが、繊維用では上記の制限が必要であり、用いる微粒子が大幅に制約される。

#### 【0011】

本発明における粗粒子数は、微粒子含有ポリマ-を薄片とし、顕微鏡で観察して粒径  $10\mu$  を越える粒子数を数えたものであり、粒径が  $30\mu$  を越える粒子がある場合には便宜上 1ヶを 8ヶと数えたものである。

また、微粒子の配合量が大きく微粒子の重なりにより数の判定がしにくい場合には、ポリマ-組成および重合度がほぼ同一であって微粒子を含有しないポリマ-を溶融混合して、微粒子含有ポリマ-を希釈して観察し、元の配合量に換算して求めた。

#### 【0012】

微粒子の種類としてはシリカ、アルミナ、炭酸カルシウム、アルカリまたはアミンシリケート、酸化チタン等が挙げられ、これらは単独でまたは 2 種以上混合して用いることもできる。

しかし、これらの微粒子でも平均粒径が  $4\mu$  を越えるもの、配合原料微粒子としては平均粒径が  $4\mu$  以下であってもポリマ-中で凝集して粗粒子数が  $20\text{ヶ/mm}^3$  を越えるようなもの等は用いることができない。

平均粒径が  $4\mu$  を越える微粒子、たとえば平均粒径が  $5\mu$  の天然シリカ、平均粒径が  $10\mu$  のタルク、平均粒径が 12 ミクロンの雲母等が市販されているが、無論これらのものは使用できない。

#### 【0013】

上記微粒子の配合量は組成物全量に対して 0.3~16 重量%、好ましくは 0.3~13 重量%、とくに好ましくは 1.0~10 重量%の範囲である。

fine particle or coarse particle where average particle diameter exceeds  $4\mu$ ; quantity exceeding  $20/\text{m}^3$ , when fine particle which exists in aliphatic polyester is used, assuming, that at time of yarn-spinning or drawing, cutting etc of fiber was easy to happen, blocking trouble could cancel, it produces fiber it is not possible favorably densely.

injection molded product or adhesive among polyester film etc, fine particle or coarse particle where average particle diameter exceeds  $4\mu$ ; quantity exceeding  $20/\text{m}^3$ , as for process when it does not become especially problem is many even with fine particle which exists in polyester, but with one for fiber above-mentioned restriction being necessary, fine particle which is used is restricted the greatly.

#### 【0011】

Being something which counts number of particles where quantity of coarse particle in this invention designates fine particle-containing polymer as thin piece, observes with microscope and exceeds particle diameter  $10\mu$ , when there is a particle where particle diameter exceeds  $30\mu$  it is something which 8 counts for convenience 1.

In addition, compounded amount of fine particle being large, when decision of number is difficult to do with stacking of fine particle, polymer composition and degree of polymerization being almost same, melting and mixing doing polymer which does not contain fine particle, diluting fine particle-containing polymer, you observed, converted to original compounded amount and sought.

#### 【0012】

You can list silica, alumina, calcium carbonate, alkali or amine silicate, titanium dioxide etc as types of fine particle, these can also use alone or 2 kinds or more mixing.

But, even with these fine particle those where average particle diameter exceeds  $4\mu$ , average particle diameter being  $4\mu$  or less as blended raw material fine particle, cohering in polymer, you cannot use kind of any etc where quantity of coarse particle exceeds  $20/\text{m}^3$ .

fine particle, for example average particle diameter where average particle diameter exceeds  $4\mu$ ; natural silica, average particle diameter of  $5\mu$  talc, average particle diameter of  $10\mu$  is marketed mica etc of 12 micron, but you cannot use any these things of course.

#### 【0013】

compounded amount of above-mentioned fine particle is range of 0.3 - 16 weight%, preferably 0.3~13 wt%, especially preferably 1.0~10 weight% vis-a-vis composition total amount.

0.3 重量%未満では微粒子の配合効果が不十分であり、一方 16 重量%を越えると繊維化工程性が逆に低下することがあるので好ましくない。

【0014】

本発明において、脂肪族ポリエステルに配合し得るもう一つの成分は、(b)  $\alpha$ -オレフィンと不飽和カルボン酸との共重合体であって、1~2 価の金属のイオンを含むイオン性共重合体である。

かかるイオン性共重合体は、一般に「アイオノマ-」と呼ばれているものである。

具体的には、エチレン/アクリル酸共重合体、エチレン/メタクリル酸共重合体、エチレン/マレイン酸共重合体、エチレン/イタコン酸共重合体等のカルボキシル基の一部または全部が 1~2 価の金属で中和されているものが挙げられ、金属としては、ナトリウム、カリウム、リチウム、亜鉛、マグネシウム、カルシウム等が挙げられる。

また、アイオノマ-中、不飽和カルボン酸は 0.7~25 モル%、とくに 1.0~20 モル%占めるのが好ましい。

【0015】

アイオノマ-中のカルボキシル基の金属による中和度は 10~100%、とくに 15~80%が好ましい。

市販アイオノマ-として、デュポン社の「サ-リン」、三井・デュポン・ポリケミカル社の「ハイミラン」等がある。

【0016】

アイオノマ-の配合量は、組成物全量に対して 0.5~20 重量%、好ましくは 1.0~15 重量%、とくに好ましくは 2.0~10 重量%の範囲である。

0.5 重量%未満ではアイオノマ-の配合効果が不十分であり、一方 20 重量%を越えると繊維物性が低下し、さらに繊維化工程性が逆に低下することがあるので好ましくない。

【0017】

上記微粒子またはアイオノマ-の配合時期は、脂肪族ポリエステルの重合途中あるいは重合終了後に重合装置中に添加してもよく、紡糸前にペレット状あるいは熔融状態で混合・配合することもできる。

ただ、重合条件あるいは配合条件によっては非混合性の異物を生成したり、着色を生じたりすることがある。

したがって、微粒子を配合する場合は、該ポリエ

0.3 Under wt% blend effect of fine particle being insufficient, when it exceeds 16 weight% on one hand, because fibrillation process decreases has densely conversely, it is not desirable.

[0014]

Regarding to this invention, component of another which it can combine to aliphatic polyester with copolymer of (b);  $\alpha$ -olefin and unsaturated carboxylic acid, is the ionic copolymer which includes ion of metal of 1 - divalent.

This ionic copolymer generally "ionomer" with is something which is called.

You can list those where concretely, one part or all of ethylene/acrylic acid copolymer, ethylene/methacrylic acid copolymer, ethylene/maleic acid copolymer, ethylene/itaconic acid copolymer or other carboxyl group is neutralized with metal of 1 - divalent, you can list sodium, potassium, lithium, zinc, magnesium, calcium etc as metal.

In addition, in ionomer, unsaturated carboxylic acid 0.7 - 25 mole %, especially 1.0 - 20 mole % occupying is desirable.

[0015]

degree of neutralization 10 - 100%, especially 15 - 80% is desirable with metal of carboxyl group in ionomer.

As marketing ionomer, there is "Surlyn", a "Hi-Milan" etc of Mitsui \* Dupont \* poly chemical corporation of Dupont Co..

[0016]

compounded amount of ionomer is range of 0.5 - 20 weight%, preferably 1.0~15 weight%, especially preferably 2.0~10 weight% vis-a-vis composition total amount.

0.5 Under weight% blend effect of ionomer being insufficient, when it exceeds 20 weight% on one hand, fiber property to decrease, because furthermore fibrillation process decreases has densely conversely, it is not desirable.

[0017]

Above-mentioned fine particle or blending time of ionomer, before yarn-spinning mixes & can also may add in polymerization equipment on polymerization middle of aliphatic polyester or after polymerization termination combine with pellet or molten state.

Simply, with polymerization condition or blend condition foreign matter of non-compatibility is formed, causes coloration densely is.

Therefore, when fine particle is combined, in order to

ステル中への分散性をよくするために、低粘度の反応系へ添加して重合反応を行い、高粘度の重合系で十分に攪拌、分散させることが好ましい。

またアイオノマ-を配合する場合は、アイオノマ-の耐熱性等を考慮してポリエステル重合末期、または紡糸前にポリエステルチップと混合・配合することが好ましい。

【0018】

本発明においては、脂肪族ポリエステルに特定の微粒子を配合させることにより、該微粒子が繊維表面である種の犁地効果を発揮し、繊維間の摩擦抵抗を低下させるために、繊維間の膠着防止効果が発現されると考えられる。

また、脂肪族ポリエステルにアイオノマ-を配合させることにより、紡糸時の糸状ヘドラフトがかかった場合にポリエステルの配向結晶化が進み、この結果、紡糸糸状の繊維間膠着が防止されると考えられる。

【0019】

本発明は脂肪族ポリエステルを繊維化する際の工程時の膠着を解決したものであり、本発明の繊維は長繊維、短繊維、モノフィラメント等のいずれにも応用でき、織物、編物、不織布等へ用いることができる。

【0020】

【実施例】

以下、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に何ら限定されない。

実施例 1

酸成分としてコハク酸とアジピン酸(モル比、90:10)、グリコール成分としてブタンジオール 1,4 を用い、平均粒径 0.045  $\mu$  のシリカゾル(日産化学工業社製:スノ-テックス 0L および 20L、0L:20L=7:3)を組成物全量に対して 4 重量%になるように添加し、常法によりエステル化ならびに重縮合を行ってポリエステルを合成し、さらにこのポリエステルにヘキサメチレンジイソシアナートを反応させて数平均分子量 45000、融点 100deg C の高分子量化された脂肪族ポリエステルを得た。

該脂肪族ポリエステル中のシリカの分散性は良好であり、粗粒子数は 0 ケ/mm ↑ 3 であった。

【0021】

improve, adding the dispersibility to in said polyester to reaction system of low viscosity, it does polymerization reaction, with polymerization system of high viscosity it agitates and disperses in satisfactory densely it is desirable.

In addition when ionomer is combined, considering heat resistance etc of ionomer, to end of polymerization, of polyester or before yarn-spinning polyester chip and it mixes & combines densely it is desirable.

【0018】

Regarding to this invention, you show satin effect of kind where said fine particle is fiber surface by combining specific fine particle to aliphatic polyester, it is thought that in order to decrease, glue adhesion prevention effect between the fiber is revealed drag between fiber.

In addition, when draft caught to strand at time of the yarn-spinning, by combining ionomer to aliphatic polyester, oriented crystallization of polyester advances, it is thought that as a result, blocking between fiber of yarn-spinning strand is prevented.

【0019】

When fibrillation doing aliphatic polyester, being something which solves blocking at time of step, be able to apply fiber of this invention to filament, short fiber, monofilament or other in each case, you can use this invention to woven article, knit article, non-woven fabrics etc.

【0020】

[Working Example(s)]

Below, this invention is explained in detail with Working Example, but this invention is not limited in these Working Example.

Working Example 1

succinic acid and adipic acid (mole ratio, 90:10), as glycol component as acid component in order 4 weight% ago making use of butanediol 1,4, silica sol (Nissan Chemical Industries, Ltd. (DB 69-054-4069) supplied: Snotex 0L and 20 L, 0L:20L=7:3) of average particle diameter 0.045;  $\mu$  vis-a-vis composition total amount, it added, doing esterification and condensation polymerization with conventional method, it synthesized polyester, furthermore it acquired aliphatic polyester which reacting, molecular weight raising of number-average molecular weight 45000, melting point 100 deg C is done hexamethylene diisocyanate in this polyester.

As for dispersibility of silica in said aliphatic polyester being satisfactory, the quantity of coarse particle was 0 /m m ↑ 3.

【0021】



得られた脂肪族ポリエステル pellets を押出機に供給し、孔径 0.4mm の紡糸孔を 100 個有する口金より紡糸ヘッド温度 170deg C で押し出し、1200m/分で巻き取った。

巻き取った紡糸原糸は単繊維間、繊維束間の膠着はほとんどなく、長時間安定に紡糸を行うことができた。

#### 【0022】

この紡糸原糸を水浴中 50deg C で 2.9 倍に延伸し、続いて水浴中 60deg C で 7%収縮させ、スタッピング・ボックス型捲縮機で捲縮を行った後切断し、繊維度 2.1 デニール、強度 3.1g/デニール、伸度 40%の繊維をとくにトラブルなく得ることができた。

#### 【0023】

この脂肪族ポリエステル繊維の綿を用い、目付け 40g/m ↑ 2 の不織布を作製した。

不織布化工程中、とくにトラブルは認められなかった。

次いで得られた不織布を土中に埋没させ観察したところ、約 6 か月間はほとんどその形態を保持していたがその後 2 か月でほぼ完全に分解していた。

#### 【0024】

##### 比較例 1

実施例 1 において、シリカゾルを配合しない、コハク酸、アジピン酸およびブタンジオール 1,4 からなる脂肪族ポリエステルを重合した。

ついで実施例 1 と同じ紡糸条件で紡糸を行ったところ、単繊維間および繊維束間での膠着が激しく、紡糸原糸を得ることができなかった。

#### 【0025】

##### 実施例 2

酸成分としてコハク酸、グリコール成分としてエチレングリコールを用い、平均粒径 0.02 μ のアルミナ(日本アエロジル社製:アルミニウムオキシサイド C)を組成物全量に対して 3 重量%になるように添加し、常法によりエステル化ならびに重縮合を行ってポリエステルを合成し、さらにこのポリエステルにヘキサメチレンジイソシアナートを反応させて数平均分子量 35000、融点 115deg C の高分子量化された脂肪族ポリエステルを得た。

It supplied pellet of aliphatic polyester which it acquires to extruder, from spinneret which 100 possesses spinneret hole of hole diameter 0.4 mm with the yarn-spinning head temperature 170 deg C it retracted with extrusion、1200 m/min.

As for spun raw fiber which it retracts as for blocking between single fiber and between fiber bundle it is not for most part, does yarn-spinning in long-term stability it was possible densely.

#### 【0022】

With 50 deg C in water bath drawing this spun raw fiber in 2.9 times, continuously 7% contracting with 60 deg C in water bath, after doing crimp with stuffing \* box type crimper, it cut off, it could acquire fiber of fineness 2.1 denier、intensity 3.1 g/denier、elongation 40% without especially trouble.

#### 【0023】

Making use of cotton of this aliphatic polyester fiber, non-woven fabrics of basis weight 40g/m<SP>2</SP> was produced.

In making nonwoven step, especially trouble was not recognized.

embedding doing non-woven fabrics which is acquired next in earth, when you observe, between of approximately 6 month had kept morphological form for most part, but after that almost it disassembled completely with 2 month.

#### 【0024】

##### Comparative Example 1

In Working Example 1, aliphatic polyester which does not combine silica sol, consists of succinic acid、adipic acid and butanediol 1,4 was polymerized.

Next, as Working Example 1 when yarn-spinning was done with same spinning condition, the blocking between single fiber and between fiber bundle was extreme, could not acquire spun raw fiber.

#### 【0025】

##### Working Example 2

As succinic acid、glycol component as acid component in order 3 wt% ago making use of the ethyleneglycol, alumina (Nippon Aerosil Co. Ltd. (DB 69-070-2188 ) supplied: aluminum oxide C ) of average particle diameter 0.02 μ; mu vis-a-vis composition total amount, it added, doing esterification and condensation polymerization with conventional method , it synthesized the polyester, furthermore it acquired aliphatic polyester which reacting, molecular weight raising of number-average molecular weight

高分子量化された脂肪族ポリエステルを得た。

該脂肪族ポリエステル中のアルミナの分散性は良好であり、粗粒子数は 3 ケ/mm ↑ 3 であった。

【0026】

得られた脂肪族ポリエステルのペレットを押出機に供給し、実施例 1 と同じ紡糸条件で紡糸を行った。

得られた紡糸原糸は単繊維間、繊維束間の膠着はほとんどなく、長時間安定に紡糸を行うことができた。

また、この紡糸原糸を用いて不織布を作製したがその工程性は良好でトラブルの発生は見られなかった。

次いで得られた不織布を土中に埋没させ観察したところ、約 6 か月間はほとんどその形態を保持していたがその後 1 か月でほぼ完全に分解していた。

【0027】

比較例 2

実施例 2 において、アルミナを配合しない、コハク酸およびエチレングリコールからなる脂肪族ポリエステルを重合した。

ついで実施例 2 と同じ紡糸条件で紡糸を行ったところ、単繊維間および繊維束間で膠着が見られ、延伸工程での延伸性が不良であった。

【0028】

実施例 3

酸成分としてコハク酸、グリコール成分としてブタンジオール、4 を用い、平均粒径 0.08 μ の炭酸カルシウム(竹原化学工業製:ネオライト SP)を組成物全量に対して 5 重量%になるように添加し、常法によりエステル化ならびに重縮合を行ってポリエステルを合成し、さらにこのポリエステルにヘキサメチレンジイソシアナートを反応させて数平均分子量 48700、融点 120deg C の高分子量化された脂肪族ポリエステルを得た。

該脂肪族ポリエステル中の炭酸カルシウムの分散性は良好であり、粗粒子数は 2 ケ/mm ↑ 3 であった。

【0029】

35000、melting point 115 deg C is done hexamethylene diisocyanate in this polyester.

As for dispersibility of alumina in said aliphatic polyester being satisfactory, the quantity of coarse particle was 3 /mm ↑ 3.

[0026]

pellet of aliphatic polyester which it acquires was supplied to extruder, yarn-spinning was done with same spinning condition as Working Example 1.

As for spun raw fiber which it acquires as for blocking between single fiber and between fiber bundle it is not for most part, does yarn-spinning in long-term stability it was possible densely.

In addition, non-woven fabrics was produced making use of this spun raw fiber, but as for process being satisfactory, occurrence of trouble was not seen.

embedding doing non-woven fabrics which is acquired next in earth, when you observe, between of approximately 6 month had kept morphological form for most part, but after that almost it disassembled completely with 1 month.

[0027]

Comparative Example 2

In Working Example 2, aliphatic polyester which does not combine alumina, consists of succinic acid and ethyleneglycol was polymerized.

Next, as Working Example 2 when yarn-spinning was done with same spinning condition, you could see blocking between single fiber and between fiber bundle, stretching property with stretching process was defect.

[0028]

Working Example 3

As succinic acid, glycol component as acid component in order 5 weight% ago making use of the butanediol, 4, calcium carbonate (Takehara chemical industry make: Neolight SP) of average particle diameter 0.08 μ; vis-a-vis composition total amount, it added, doing esterification and condensation polymerization with conventional method, it synthesized the polyester, furthermore it acquired aliphatic polyester which reacting, molecular weight raising of number-average molecular weight 48700, melting point 120 deg C is done hexamethylene diisocyanate in this polyester.

As for dispersibility of calcium carbonate in said aliphatic polyester being satisfactory, the quantity of coarse particle was 2 /mm ↑ 3.

[0029]

得られた脂肪族ポリエステル pellets を押出機に供給し、紡糸ヘッド温度を 190deg C にする以外は実施例 1 と同じ紡糸条件で紡糸を行った。

得られた紡糸原糸は単繊維間、繊維束間の膠着はほとんどなく、長時間安定に紡糸を行うことができた。

また、この紡糸原糸を用いて不織布を作製したがその工程性は良好でトラブルの発生は見られなかった。

次いで得られた不織布を土中に埋没させ観察したところ、約 6 か月間はほとんどその形態を保持していたがその後 2 か月でほぼ完全に分解していた。

【0030】

比較例 3

実施例 3 において、炭酸カルシウムを配合しない、コハク酸およびブタンジオール 1,4 からなる脂肪族ポリエステルを重合した。

ついで実施例 3 と同じ紡糸条件で紡糸を行ったところ、単繊維間および繊維束間で膠着が見られ、延伸工程での延伸性が不良であった。

【0031】

比較例 4

実施例 1 において、シリカゾルの代わりに平均粒径 0.3  $\mu$  の酸化チタン(チタン工業社製:KA-35)2 重量%を重合後期に配合して重合した。

脂肪族ポリエステル中の粗粒子数は 25 ケ/mm<sup>3</sup>であった。

ついで実施例 1 と同じ紡糸条件で紡糸を行ったが、紡糸中糸の切断が頻発し、連続して紡糸を行うことができなかった。

【0032】

実施例 4

酸成分としてコハク酸とアジピン酸(モル比、90:10)、グリコール成分としてブタンジオール 1,4 を用い、常法によりエステル化ならびに重縮合を行ってポリエステルを合成し、さらにこのポリエステルにヘキサメチレンジイソシアナートを反応させて数平均分子量 45000、融点 100deg C の高

pellet of aliphatic polyester which it acquires was supplied to extruder, other than designating yarn-spinning head temperature as 190 deg C, yarn-spinning was done with same spinning condition as Working Example 1.

As for spun raw fiber which it acquires as for blocking between single fiber and between fiber bundle it is not for most part, does yarn-spinning in long-term stability it was possible densely.

In addition, non-woven fabrics was produced making use of this spun raw fiber, but as for process being satisfactory, occurrence of trouble was not seen.

embedding doing non-woven fabrics which is acquired next in earth, when you observe, between of approximately 6 month had kept morphological form for most part, but after that almost it disassembled completely with 2 month.

【0030】

Comparative Example 3

In Working Example 3, aliphatic polyester which does not combine calcium carbonate, consists of succinic acid and butanediol 1,4 was polymerized.

Next, as Working Example 3 when yarn-spinning was done with same spinning condition, you could see blocking between single fiber and between fiber bundle, stretching property with stretching process was defect.

【0031】

Comparative Example 4

In Working Example 1, titanium dioxide of average particle diameter 0.3  $\mu$  (Titan Kogyo Kabushiki Kaisha (DB 69-056-4729) supplied: kA-35) combining 2 wt% to the postpolymerization phase in place of silica sol, you polymerized.

Quantity of coarse particle in aliphatic polyester was 25 /mm<sup>3</sup>.

Next, yarn-spinning was done with same spinning condition as Working Example 1, but cutting of yarn in yarn-spinning occurs frequently, it continues and does the yarn-spinning it was not possible densely.

【0032】

Working Example 4

succinic acid and adipic acid (mole ratio, 90:10), as glycol component as acid component doing esterification and condensation polymerization making use of butanediol 1,4, with conventional method, it synthesized polyester, furthermore it acquired aliphatic polyester which reacting, molecular weight raising of number-average molecular weight

分子量化された脂肪族ポリエステルを得た。

該脂肪族ポリエステルペレットにアイオノマ-(デュポン社製:サ-リン 1555、エチレンと約 2 モル%のメタクリル酸との共重合体であって、カルボキシル基の約 2/3 がナトリウムで中和されているもの)のペレットを組成物全量に対して 5 重量%になるように配合して押出機に供給し、孔径 0.4mm の紡糸孔を 100 個有する口金より紡糸ヘッド温度 170deg C で押し出し、1200m/分で巻き取った。

巻き取った紡糸原糸は単繊維間、繊維束間の膠着はほとんどなく、長時間安定に紡糸を行うことができた。

#### 【0033】

この紡糸原糸を水浴中 50deg C で 2.9 倍に延伸し、続いて水浴中 60deg C で 7%収縮させ、スタッピング・ボックス型捲縮機で捲縮を行った後カット長 51mm に切断し、織度 2.1 デニール、強度 3.1g/デニール、伸度 42%の繊維をとくにトラブルなく得ることができた。

#### 【0034】

この脂肪族ポリエステル繊維の綿を用い、目付け 40g/m<sup>2</sup> の不織布を作製した。

不織布化工程中、とくにトラブルは認められなかった。

次いで得られた不織布を土中に埋没させ観察したところ、約 6 か月間はほとんどその形態を保持していたがその後 2 か月でほぼ完全に分解していた。

#### 【0035】

##### 実施例 5-6

実施例 4 において、ポリエステルとしてコハク酸およびエチレングリコールからなる脂肪族ポリエステル(実施例 5)、コハク酸およびブタンジオール 1,4 からなる脂肪族ポリエステル(実施例 6)を用いる以外は同様にしてサ-リン 1555 配合脂肪族ポリエステル繊維を紡糸した。

得られた紡糸原糸は単繊維間、繊維束間の膠着はほとんどなく、長時間安定に紡糸を行うことができた。

また、これらの紡糸原糸を用いて不織布を作製したがその工程性は良好でトラブルの発生は見

45000、melting point 100 deg C is done hexamethylene diisocyanate in this polyester.

In order 5 weight% ago vis-a-vis composition total amount, combining, it supplied the pellet of ionomer (With copolymer of Dupont Co. make:Surlyn 1555、ethylene and methacrylic acid of approximately 2 mole %, those where approximately 2/3 of carboxyl group is neutralized with sodium. ) to extruder in said aliphatic polyester pellet, from spinneret which 100 possesses spinneret hole of hole diameter 0.4 mm with yarn-spinning head temperature 170 deg C it retracted with extrusion、1200 m/min.

As for spun raw fiber which it retracts as for blocking between single fiber and between fiber bundle it is not for most part, does yarn-spinning in long-term stability it was possible densely.

#### 【0033】

With 50 deg C in water bath drawing this spun raw fiber in 2.9 times, continuously 7% contracting with 60 deg C in water bath, after doing crimp with stuffing \* box type crimper, it cut off in cut length 51 mm, it could acquire fiber of fineness 2.1 denier、intensity 3.1 g/denier、elongation 42% without especially trouble.

#### 【0034】

Making use of cotton of this aliphatic polyester fiber, non-woven fabrics of basis weight 40g/m<sup>2</sup> was produced.

In making nonwoven step, especially trouble was not recognized.

embedding doing non-woven fabrics which is acquired next in earth, when you observe, between of approximately 6 month had kept morphological form for most part, but after that almost it disassembled completely with 2 month.

#### 【0035】

##### Working Example 5-6

aliphatic polyester which consists of succinic acid and ethyleneglycol in Working Example 4, as polyester (Working Example 5), other than using aliphatic polyester (Working Example 6) which consists of the succinic acid and butanediol 1,4 Surlyn 1555 combination aliphatic polyester fiber spinning was done with as similar.

As for spun raw fiber which it acquires as for blocking between single fiber and between fiber bundle it is not for most part, does yarn-spinning in long-term stability it was possible densely.

In addition, non-woven fabrics was produced making use of spun raw fiber of coming, but as for process being satisfactory,

られなかった。

次いで得られた各不織布を土中に埋没させ観察したところ、約6か月間はほとんどその形態を保持していたがその後1~2か月でほぼ完全に分解していた。

【0036】

#### 実施例 7

実施例4において、サリシン 1555 に変えてサリシン 1554(エチレンとメタクリル酸との共重合体であって、亜鉛で中和されているもの)を用いる以外は同様にして脂肪族ポリエステル繊維を紡糸した。

得られた紡糸原糸は単繊維間、繊維束間の膠着はほとんどなく、長時間安定に紡糸を行うことができた。

また、この紡糸原糸を用いて不織布を作製したがその工程性は良好でトラブルの発生は見られなかった。

次いで得られた各不織布を土中に埋没させ観察したところ、約6か月間はほとんどその形態を保持していたがその後2か月でほぼ完全に分解していた。

【0037】

#### 【発明の効果】

本発明は、生分解性を有する脂肪族ポリエステルを繊維化する際、特定の粒径を有する微粒子またはアイオノマーを該ポリエステルに配合することにより、紡糸速度を高速にしても膠着等のトラブルが発生せず、従来に比較して飛躍的に生産性を向上させることを見出したものである。

occurrence of trouble was not seen.

embedding doing each non-woven fabrics which is acquired next in earth, when you observe, between of approximately 6 month had kept morphological form for most part, but after that almost it disassembled completely with 1-2 month.

[0036]

#### Working Example 7

In Working Example 4, changing into Surlyn 1555, other than using Surlyn 1554 (With copolymer of ethylene and methacrylic acid, those which are neutralized with zinc.), spinning it did aliphatic polyester fiber with as similar.

As for spun raw fiber which it acquires as for blocking between single fiber and between fiber bundle it is not for most part, does yarn-spinning in long-term stability it was possible densely.

In addition, non-woven fabrics was produced making use of this spun raw fiber, but as for process being satisfactory, occurrence of trouble was not seen.

embedding doing each non-woven fabrics which is acquired next in earth, when you observe, between of approximately 6 month had kept morphological form for most part, but after that almost it disassembled completely with 2 month.

[0037]

#### [Effects of the Invention]

And it is something which looks at that as for this invention, when the fibrillation doing aliphatic polyester which possesses biodegradability, blocking or other trouble does not occur by combining fine particle or ionomer which possesses specific particle diameter to said polyester, with, spinning rate as high speed productivity improves rapidly by comparison with past starts coming out.